

CLIPPEDIMAGE= JP362104180A

PAT-NO: JP362104180A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62104180 A

TITLE: JOSEPHSON ELEMENT COMPOSED BY USING SUPERHIGH-PURITY  
NIOBIUM

PUBN-DATE: May 14, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NISHIZAWA, KEIICHIRO

NAGAOKA, SHIRO

INT-CL (IPC): H01L039/22

US-CL-CURRENT BBBB: 29/599

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the characteristics by constructing a Josephson element using superhigh-purity niobium as the evaporation or sputtering target, thereby minimizing the trap of the magnetic field, reduction of the transition temperature, and change in the coherence length  $\xi$ .

CONSTITUTION: Niobium 2 becoming a grand plane for shielding the element and device from the floating magnetic field is grown into a film on a Si substrate  
1. Further, in the same vacuum,  $\text{SiO}_2$  3 becoming an insulating layer is formed, and then, after making the resist pattern 4 of the lower electrode of a Josephson element, niobium 5 is evaporated, and lift-off is performed, forming the lower electrode. Thereafter, the resist pattern of the upper electrode is formed, the lower electrode surface of the exposed connecting portion is cleaned, thermal oxidation and plasma oxidation are applied to make an insulating barrier 6, and thereafter an upper electrode 7 is formed by evaporation and lift-off. That is, by using superhigh-purity niobium, ununiformity due to the impurities existing in the film can be reduced, enabling the trap center causing the trap of the magnetic field to be reduced.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-104180

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)5月14日

H 01 L 39/22

7131-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 超高純度ニオブを用いてなるジョセフソン素子

⑯ 特 願 昭60-242977

⑰ 出 願 昭60(1985)10月31日

⑱ 発 明 者 西 沢 恵 一 郎 相模原市南台1-9-1-104

⑲ 発 明 者 長 岡 史 郎 町田市中町3-18-6

⑳ 出 願 人 東洋曹達工業株式会社 新南陽市大字富田4560番地

明 細 書

1 発明の名称

超高純度ニオブを用いてなるジョセフソン素子

2 特許請求の範囲

ガス成分、アルカリ金属、重金属、半導体不純物元素が極めて微量か又は検出限界以下である超高純度ニオブ単体又はその化合物を用いてなるジョセフソン素子。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は格子欠陥が極めて低減されたニオブ系の超高純度薄膜を用いたジョセフソン素子に関する。

〔従来の技術〕

特性の良いジョセフソン素子を作製するためには次に挙げる条件を満足せねばならない。第1に

2つの超伝導体を何らかの方法によってその材料によって決まるコヒーレント長( $\xi_0$ )の数倍の距離に近接させることが不可欠である。 $\xi_0$ は材料によってまちまちであるが概ね100nm未満でありこの値を達成する為には高度の微細加工技術が要求され、これまで活発な検討がなされているがまだ決定的な方法を見出すまでには致っていない。その他にも動作範囲を広くし、操作を容易にするために高い遷移温度( $T_c$ )を有することも必要である。さらに液体ヘリウム温度と室温の温度サイクルに強いことも求められる。以上の特徴を考慮して鉛合金系及びニオブ系が選ばれ検討されてきた。

鉛合金系は $\xi_0$ が比較的長い(約100nm)ことから当初から現在に致るまで最も多く使われた材料で文献数も多い。しかし、ソフトメタルであるので本質的に温度サイクルに弱くヒロックが生じやすく安定性に問題があることや膜表面の平坦性、膜の不均一性に問題があり、磁束をトラップしやすいなどの欠点があった。この点を改善する検討

もかなり行なわれているが根本的な対策は得られなかった。そこで温度サイクルに強く、遷移温度も高いニオブ系が再び注目されてきた。ニオブはゲッタ作用が強く超伝導特性が劣化しやすいという欠点があるが、今後の主流になると思われる。そこで膜質の良好なニオブ又はニオブ系薄膜の作製が非常に重要になってくる。

薄膜作製法は種々あるが、広く用いられている方法は蒸着法とスパッタリング法の2種類である。これらの方法を用いたニオブ系薄膜の製膜はいづれも真空室内の残留ガスとニオブの反応を防ぐために室内の脱ガスを充分に行なった上で $10^{-3}$  Pa以下の超高真空中に排気し、さらに膜形成中の蒸着原子又はスパッタ原子が基板に到達するまでにガス成分と反応しない様高速で行なっていた。

しかし、蒸着源及びターゲット用のニオブは純度の高いものが存在せず、それらに混入している不純物が膜特性に影響を及ぼしている。すなわちこれら膜を使って作製したジョセフソン素子又はそれを含む超伝導回路及び受動素子で構成される

超伝導デバイスの特性評価が好結果とならない原因として蒸着源及びスパッタ用ターゲット中に含まれる不純物が挙げられていた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

超伝導薄膜特性に悪影響を及ぼす薄膜中の不純物の混入を極力避けることにより磁束のトラップ、遷移温度の低下、コヒーレンス長さの変化を最小限にとどめ、ジョセフソン素子の特性を改善することである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は前記の問題点を解決するためになされたものであり、ニオブ系の超伝導薄膜特性を改善するためにガス成分、アルカリ金属、重金属、半導体の不純物となる元素が極めて微量か又は検出限界以下である超高純度ニオブを蒸着又はスパッタリングターゲットに用いたジョセフソン素子を構成することである。ニオブ化合物としては例えばNbNがニオブ単体の場合と同様に用いることができる。

本発明で用いられる超高純度ニオブは本特許出願

人が先に出願した特許出願第60-118774号に記載した方法により得られるが、その代表的な分析値は表-1に示す通りであり、ニオブの純度は99.9%以上である。

〈表-1〉

(単位ppm)							
Ta	Fe	Al	W	Ca	Co	Cd	Cr
2	<1	<1	<1	<<1	<1	<<1	<<1

Cu	Ni	Mg	Mo	Mn	Pb	Sb	Sn
<1	<<1	<1	<1	<1	<1	<<1	<1

V	Zn	C	O	N	H	Nb
<1	<1	7	10	2	4	ba1

超伝導膜の特性は蒸着、スパッタリングのどちらでも良好なものが得られるが前者の方がより好ましい。

次にこの超高純度ニオブを用いた蒸着法によるジョセフソン素子の作製例を示す(図-1)。

まず浮遊磁場から素子及びデバイスを遮蔽する目的のグランドプレーンとなるニオブ2を81基板1上にスパッタ法により200~300(nm)製膜する。さらに同一真空中において、絶縁層となる $SiO_2$ 3を同様にスパッタ法を用いて200~300(nm)製膜する。次にジョセフソン素子の下部電極のレジストパタン4を作製した後、蒸着によりニオブ5を150~200(nm)製膜しリフトオフして下部電極を形成する。その後、上部電極のレジストパタンを形成する。そして露出している接合部の下部電極表面をプラズマクリーニングし、熱酸化及びプラズマ酸化をほどこし絶縁層6を作製した後、蒸着、リフトオフにより上部電極7の厚さを約400nmにする。

〔発明の効果〕

本発明により以下の効果が得られる。すなわち超高純度ニオブを用いたことにより、膜中に存在する不純物による不均一性を極めて少なくすることができる。これにより磁束のトラップの原因となるトラップセンタを極めて少なくすることが可

能となる。

従来までの超伝導薄膜では、多数個のジョセフソン素子を作製する場合、最大ジョセフソン電流に対する磁束のトラップの影響と除去することが難しかったが本発明による薄膜を用いることにより、磁界の影響を極めて小さくできる。また不純物が原因となる薄膜構造上の不完全性による散乱も極めて低くすることができるために残留抵抗比  $\rho(-\rho_{300K}/\rho_T, \rho_{300K}$  とは  $300K$ 、 $\rho_T$  はデバイ温度に比べ十分に低い温度) を小さくすることが可能となり、その結果より薄い膜で従来と同じ  $T_c$  値を維持でき、多層の積層構造をとる場合、有利である。これは、熱サイクルに対しても、より強くできるという臨時的効果も生む。

これらの効果はニオブ薄膜で用いるのみならずニオブ化合物薄膜の場合及びスパッタリングによる薄膜化の場合でも同様の効果が得られる。

#### 4 図面の簡単な説明

図-1は、本発明超高純度を用いた蒸着法によ

るジョセフソン素子製作例の一例を示すものである。

- 1…基板、2…グランドプレーン、3…絶縁層、  
4…レジストステンシル、5…下部電極、  
6…絶縁障壁、7…上部電極

特許出願人 東洋曹達工業株式会社

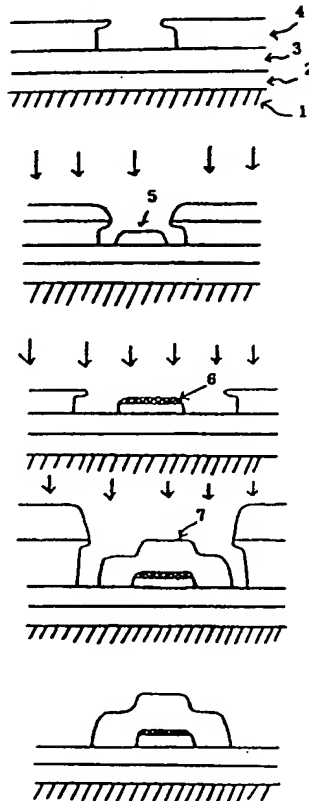


図 - 1

PTO 03-2610

CY=JP DATE=19870514 KIND=A  
PN=62-104180

JOSEPHSON ELEMENT COMPOSED BY USING SUPER HIGH PURITY NIOBIUM  
[Cho kojundo niobu wo mochiite naru josefuson soshi]

Keiichiro Nishizawa, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. April 2003

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10): JP
DOCUMENT NUMBER	(11): 62-104180
DOCUMENT KIND	(12): A
	(13): PUBLISHED UNEXAMINED PATENT APPLICATION (Kokai)
PUBLICATION DATE	(43): 19870514 [WITHOUT GRANT]
PUBLICATION DATE	(45): [WITH GRANT]
APPLICATION NUMBER	(21): 60-242977
APPLICATION DATE	(22):
PRIORITY DATE	(32):
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):
PRIORITY COUNTRY	(33):
PRIORITY NUMBER	(31):
PRIORITY DATE	(32):
INVENTOR	(72): NISHIZAWA, KEIICHIRO; NAGAOKA, FUMIO
APPLICANT	(71): Toyo Sotatsu Kogyo K.K.
TITLE	(54): JOSEPHSON ELEMENT COMPOSED BY USING SUPER HIGH PURITY NIOBIUM
FOREIGN TITLE	[54A]: Cho kojundo niobu wo mochiite naru josefuson soshi



## Specification

### 1. Name of this Invention

Josephson Element Composed By Using Super High Purity Niobium

### 2. Claims

Josephson element composed by using super high purity niobium or its compound, wherein a gas component, alkali metal, heavy metal, and semiconductor impure substances in said Josephson element are either fairly small or below detectable quantities.

### 3. Detailed Explanation of this Invention

[Industrial Field]

This invention pertains to a Josephson element composed of a super high purity niobium type thin film having significantly reduced lattice defects.

[Conventional Technology]

In order to manufacture a Josephson element with excellent characteristics, the following conditions must be met:

1. It is essential that, by utilizing an applicable technique, two super conductive part are positioned near the distance several times greater than the coherent length ( $\xi_0$ ) of the material itself. ' $\xi_0$ ', which varies depending on the material, is usually less than 100 nm. To obtain this value, a highly technical micro-processing method must be used. However, satisfactory technique is still not available after much research. Also, by widening the operational range for

easier operation, the material must have a high transfer temperature ( $T_c$ ). In addition, the material must be resistant to cycles of liquid helium and room temperatures. Considering those requirements, lead alloy type and niobium type materials were selected as research subjects.

Lead alloy type material having a relatively long ' $\xi$ ' (approx. 100 nm) was much researched and reported. However, as it is a soft metal, various problems, such as coherent weakness to temperature cycles, insufficient stability due to its tendency of forming rocks, inadequate smoothness and uniformity of the film, and tendency to trap magnetic fluxes. Although many studies were conducted to solve those problems, no clear solution has been made. Therefore, a niobium type material, which is resistant to temperature cycles with a high transfer temperature, has attracted industrial attentions. In spite of its strong getter function and tendency to cause deterioration of super conductivity, niobium is expected to function as a main substance for this purpose, a method to produce niobium or a niobium type thin film having excellent film characteristic is critical.

Although various methods are available for forming thin films, commonly used techniques are a vapor-depositing method and sputtering method. To refine a niobium type thin film using those methods, after completing sufficient chamber degasification to prevent the reaction between niobium and residual gas in the vacuumed chamber,

the chamber is adjusted to ultra high vacuum state ( $10^{-5}$ Pa).

Moreover, the film is formed at an ultra high speed to prevent the reaction between vapor-deposited atoms or spattered atoms and gas substances prior to their arrival to the substrate.

However, since niobium with sufficient purity for a vapor-deposit source or target source does not exist, the impure substances existing in niobium negatively affect the film characteristics. That is, when a Josephson element is created using niobium films or super conductive device comprised of super conductive circuit/passive element containing the Josephson element are prepared, the quality of such products are often substandard due to impure substances included in the vapor deposit source and spattering target.

[Problems to Be Solved by this Invention]

The purpose of this invention is to provide a Josephson element production method by almost completely avoiding mixing of impure substances which negatively affect the ultra conductive characteristic in the thin film so that the prepared film does not cause magnetic flux trapping, lower transfer temperature, or fluctuation of coherence length ' $\xi$ '.

[Method to Solve the Problems]

This invention was developed to achieve the purpose as described above by providing a Josephson element composed by using super high purity niobium or its compound, wherein a gas component, alkali metal, heavy metal, and semiconductor impure substances in said

Josephson element are either fairly small or below detectable quantities. As a niobium compound, NbN may be used in the place of NbN monomer.

Super high purity niobium can be obtained by the method described in Patent No. 60-118774 reported by the developers of this invention. The typical analysis results are shown in Table 1. The niobium purity was 99.99% or higher.

<Table 1>

(Unit ppm)

Ta	Fe	Al	N	Cu	Co	Cd	Cr
2	<1	<1	<1	<<1	<1	<<1	<<1

Cu	Ni	Mg	Mo	Mn	Pb	Sb	Sn
<1	<<1	<1	<1	<1	<1	<<1	<1

V	Zn	C	O	N	H	Nb
<1	<1	7	10	2	4	bal

A super high purity niobium film can be prepared by vapor-depositing (which is the preferred method) or sputtering.

The following describes a production example of Josephson element prepared from said super high purity niobium using a vapor-deposit method (see Fig. 1).

First, niobium 2, used as a ground plane for blocking the element and device from floating free magnetic fields, is deposited on an Si substrate 1 using a sputtering method to form a 200 - 300

(nm) thick film. Furthermore, in the same vacuumed atmosphere,  $\text{SiO}_2$  3 used as an insulation film is deposited to form a 200 - 300 (nm) thick film using a sputtering method. Then, after a resist pattern 4 is created on the lower electrode of Josephson element, a 150 - 200 (nm) thick niobium film 5 is formed and lifted off to create a lower electrode. Next, a resist pattern for the upper electrode is formed. After the lower electrode surface of the exposed connection area is plasma-cleaned, heat-oxidized, and plasma-oxidized in order to create an insulation division wall 6, the thickness of upper electrode 7 is adjusted to approx. 400 nm using a vapor-depositing and lift-off method.

#### [Effectiveness of this Invention]

This invention can provide the following effectiveness:

The use of super high purity niobium can significantly minimize the film unevenness caused by impure substances existing in the film. As a result, trap-centers causing magnetic flux trapping can be drastically reduced.

With the conventional super conductive thin film, when creating numerous Josephson elements, eliminating the influence of magnetic flux trapped to maximum Josephson electric current is fairly difficult. However, the thin film based on this invention can minimize such magnetic field effects. Also, since scattering, caused by imperfect thin film structure created by impure substances, can be significantly suppressed, residual resistance ratio  $s$  ( $=\rho_{300K}/\rho_T$ ,

$\rho_{300K}=300K$ ,  $\rho_T$ =Sufficiently low temperature compared with the device temperature) can be minimized. As a result, a film thinner than the conventional film can maintain the equivalent  $T_c$  value. This is a highly effective characteristic when forming films into a laminate. Furthermore, the film can provide improved strength to heat cycles.

In addition to a niobium film, a niobium compound film can provide the same effectiveness. Moreover, a thin film formed by a sputtering method can provide the same benefits.

#### 4. Simple Explanation of the Figures

Figure 1 is an example of Josephson element production using super high vapor-deposit method.

1...Substrate; 2...Ground plane; 3...Insulation layer; 4...Resist stencil; 5...Lower electrode; 6...Insulation wall; 7...Upper electrode

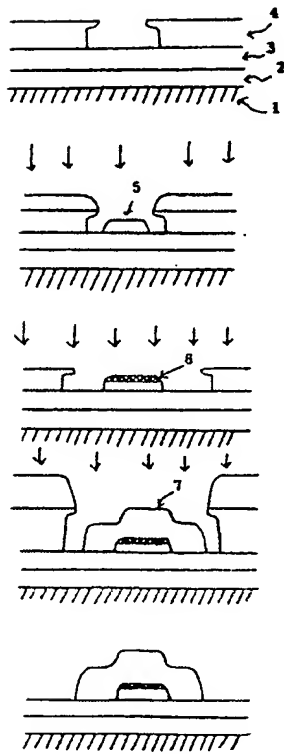


Figure 1